# 

# **湿法炼锌浸出液化学分析方法**

# **第2部分：杂质元素含量的测定**

# **电感耦合等离子体原子发射光谱法**

编制说明

**（送审稿）**

云南云铜锌业股份有限公司

2023年9月

编制说明

**一、工作简况**

**1. 任务来源**

2022年7月，全国有色金属标准化技术委员会下达了《关印发《湿法炼锌浸出液化学分析方法 第2部分：杂质元素的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》等8项行业标准任务落实会议纪要的通知》（有色标铋【2022】45号文件）。其中《湿法炼锌浸出液化学分析方法 第2部分：杂质元素的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》由云南云铜锌业股份有限公司负责起草，项目由全国有色金属标准化技术委员会负责归口,项目编号为2022-0216T-YS,项目计划完成时间2023年。由云南云铜锌业股份有限公司牵头起草。

**2.目的和意义**

中国乃至世界上约90%以上的铅锌冶炼企业采用湿法炼锌技术，湿法炼锌采用净化工艺脱除硫酸锌浸出液中的杂质元素，准确分析硫酸锌溶液中杂质元素的含量，有利于锌电解电效的提升，有利于铅锌冶炼过程中有价金属的综合回收，有利于铅锌矿产资源的高效开发利用。目前，硫酸锌溶液中杂质含量的分析没有相应的国家标准和行业标准。

本项目的目的在于建立用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定湿法炼锌浸出液中铁、铜、镉、铟、镍、镓、钴、铅、铊、铝、锡、铬量杂质元素的化学分析方法。电感耦合等离子体原子发射光谱法对样品的预处理要求简单，操作方便，分析效率高，准确度好，为湿法锌冶炼硫酸锌溶液中的检测提供了准确、及时、经济的检测方法。

**3.主要参加单位和工作组成员及其所做的工作**

**3.1 主要参加单位情况**

云南云铜锌业股份有限公司有限公司是本标准的起草单位。主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。参与起草单位包括驰宏锌锗股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、深圳市中金岭南有限金属股份有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、长沙矿冶研究院检测技术有限责任公司、广东省科学院工业分析检测中心、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、株洲冶炼集团股份有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司、广西壮族自治区分析测试研究中心，广南南丹南方金属有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司，为标准的修订提供了大量的数据和资料。

**3.2 主要工作成员所负责的工作情况**

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| **起草人** | **工作职责** |
| 冯祺、杨洪艳 | 负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作 |
| 杨洪艳、孙娅琴、艾显文、李兴、李春林 | 协助完成ICP-AES的相关试验。 |
| 杨洪艳、冯祺、孙娅琴 | 与验证单位联系及数据统计。 |
| 腰木拉、杨伟、张新苗、宋艳梅、杨志伟、万有岳、林翠芳 | 负责方法的一验工作，对ICP-AES的条件实验进行了验证，并完成回收率、精密度数据。负责提供方法的分析范围。 |
| 漆欢、何金泽、叶玲玲、吴丽丽、魏文、宾明宇、曾军、黄旭东、李野、韦树燕、王丽亮、韦永保 | 负责二验，提供精密度数据。 |

**4 主要工作过程**

**4.1 起草阶段**

（1）任务落实

2022年7月19日，在河南省洛阳市召开有色金属标准工作会议，对本项目进行了任务落实。会议明确了项目的时间进度安排，确定云南云铜锌业股份有限公司有限公司为本标准的起草单位，驰宏锌锗股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、深圳市中金岭南有限金属股份有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、长沙矿冶研究院检测技术有限责任公司等19家单位参与方法的验证。

（2）样品收集及试验研究

2022年7月，云南云铜锌业股份有限公司接收任务后，组建《湿法炼锌浸出液化学分析方法 第2部分：杂质元素的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》行业标准起草小组，主要由单位技术人员组成。 2022年7月，标准起草小组查阅了国内外湿法炼锌浸出液中杂质元素分析相关资料，征求国内几家锌冶炼生产和使用单位意见，对湿法炼锌浸出液中需要检测的化学元素、含量范围进行了统计，明确了适合ICP-AES方法测定的元素种类和范围。云南云铜锌业股份有限公司的质检中心根据需要检测的化学元素、含量范围提供了样品。

2022年12月至2023年2月，编制组人员对被测元素的谱线选择，样品测定的酸度、方法的检出限、共存元素干扰、回收率、工作曲线、回收率等进行条件实验，确定了采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定湿法炼锌浸出液中铁、铜、镉、铟、镍、镓、钴、铅、铊、铝、锡、铬量杂质元素的基本方法。按照确定的实验方法，对锌浸出液5个样品进行了加标回收、精密度试验，并对数据的平均值和相对标准偏差进行了整理汇总。

2023年3月，起草单位完成试验报告，并按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定撰写了《湿法炼锌浸出液化学分析方法 第2部分：杂质元素的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》（讨论稿）。

2023年8月至9月，补充了锰镁样品，并对锰镁进行了加标回收，精密度试验。

1. 验证单位验证

2023年4月初，起草单位将样品和方法试验报告邮寄给各验证单位进行数据的验证工作，2023年6月，各验证单位陆续完成验证工作并返回验证报告。验证单位提出的意见主要包括：2023年6月完成意见收集整理，共收集到8条采纳意见，分别为：

1）5共存元素干扰实验”进行了Zn 、Mn、Mg单元素及混合元素干扰试验，但待测元素（如Cu、Fe、Cd）含量较高，需考虑待测元素之间是否存在干扰。采纳。

2）5共存元素干扰实验”进行了Zn 、Mn、Mg单元素及混合元素干扰试验，但未体现基体匹配后的检测结果，即基体匹配对干扰消除的效果，建议补充。采纳。

1. 不同工艺、不同时间段样品含盐量差异较大，每批次样品需进行单独基体匹配。建议补充试验，考察基体溶液的适用范围，即基体差别不太大时，是否可以共用基体溶液。采纳。
2. “方法检出限”采用以3%硝酸介质混标（含锌基体）做曲线，测定11次试剂空白溶液（不含锌基体）。建议检测含有锌基体的试剂空白计算检出限。采纳。
3. In建议增加一条推荐分析线：230.606 nm。采纳。
4. 空白试验内容变更为“不加试料，移取3mL硝酸(5.2)于100 mL容量瓶中，加入10mL锌基体溶液（5.15），用水稀释至刻度，混匀。采纳。
5. 因不同品牌的仪器可能有差异，根据实践操作得出的数据，我们发现部分推荐分析线并不适合作为我公司所使用的仪器去测量某些元素，所以我们用其它分析线代替了部分推荐分析线，以下是我改变的推荐分析线：Tl：190.856; Sn:189.991; Fe:239.563; In:230.605。因此建议可以多推荐几条分析谱线。采纳。
6. 硫酸锌基体对低含量的In可能存在不确定的影响，需要试验确认。采纳。

起草单位综合各验证单位反馈意见对《讨论稿》进行修改完善，形成标准文本的征求意见稿。

1. 预审会议

2023年7月进行了预审，会上专家提出以下意见：

1）标准文本封面标题应改为“杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”，后续全部保持一致；

2）前言、引言部分增加“湿法炼锌浸出液化学分析方法由3部分组成，本部分为第2部分”描述；

3）规范性引用文件要符合国家标准管理办法；

4）“方法提要”更改为“原理”；

5）5.14混合标准溶液将铁和铜镉铟分开写，再增加一条混合过程的描写，同时各元素的书写顺序和表一保持一致；

6）5.15锌基体溶液主要以硫酸锌基体为主，匹配时以样品实际含量进行匹配；

7）补充Mn、Mg的分析；

8）实验报告补充锌基体对低含量的铟的干扰试验；

9）实验报告补充有基体空白测定的方法检出限实验数据。

会后根据预审的要求进行了补充实验，补充了锌基体对低含量的铟的干扰试验，补充了基体空白测定的方法检出限试验，补充了Mn、Mg的分析。并根据试验整理统计了试验数据，修改了文本。

**3.3 征求意见阶段**

发送《征求意见稿》及《编制说明》至宏锌锗股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、深圳市中金岭南有限金属股份有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、长沙矿冶研究院检测技术有限责任公司、罗平锌电股份有限公司、金鼎锌业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、昆明理工大学、昆明冶金高等专科学校等24家单位。其中科研院所5份，占比21%；检验院所4份，占比12%；生产企业14份，占比58%；大专院校2份，占比8%。回函并有建议或意见的单位数9 个，回函没有意见的单位数15个；没有回函的单位数0个。编制组根据回函意见，经讨论研究，提出来具体的修改意见和采纳情况，于 2023年6月底完成了本标准《征求意见稿》及《编制说明》。

**3.4 审查阶段**

**3.5 报批阶段**

1. **标准编制原则**

**1． 标准编写原则和编写格式**

本标准是根据GB/T1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》GB/T20001.4-2001《标准编写规则第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是以能满足湿法炼锌浸出液中杂质元素含量准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

**2. 主要技术路线**

根据云南云铜锌业股份有限公司在实际生产中产生的样品，及征求国内几家锌冶炼生产和检测单位意见，对湿法炼锌浸出液中需要检测的化学元素、含量范围进行了统计，明确了适合ICP-AES方法测定的元素种类和范围，云南云铜锌业股份有限公司技术中心根据本标准中需要检测的化学元素、含量范围提供试验样品，标准编写组按计划开展试验及组织验证单位进行验证。

1. **标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析**

为确保方法的准确性和可行性，按照方法检测步骤，对方法中的关键参数进行试验验证，包括仪器参数、推荐波长的确定、酸度影响、方法精密度、加标回收、共存干扰元素等实验。

**1 .仪器工作参数**

本试验考察了射频发生器功率、雾化气流量、辅助气流量、等离子气流量、进液泵速、观测高度及试样的含盐量等对被测元素谱线发射强度的影响，本实验室的最佳仪器测量参数，见表2。

表2 仪器测量参数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| RF功率/W | 雾化气流量/(L/min) | 辅助气流量/(L/min) | 等离子气流量/(L/min) | 进液泵速/(mL/min) | 观测高度/(mm) |
| 1300 | 0.55 | 0.4 | 15.0 | 1.5 | 15 |

**2. 被测元素的谱线选择**

谱线的选择与待测样品中所含元素及含量有很大的关系，依据加标回收率实验以及干扰实验，选择受共存元素干扰小的谱线作为分析线，最佳谱线见表3。

表3 被测元素推荐分析线

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Fe | Cu | Cd | In | Ni | Ga |
| 谱线波长λ/nm | 273.944 | 224.700 | 214.440 | 451.131 | 341.476 | 417.206 |
| 元素 | Co | Pb | Tl | Al | Sn | Cr |
| 谱线波长λ/nm | 228.616 | 220.353 | 351.924 | 396.153 | 189.927 | 283.563 |
| 元素 | Mn | Mg |  |  |  |  |
| 谱线波长λ/nm | 257.610 | 285.213 |  |  |  |  |
| Mn、Mg用径向衰减观测方式，其余元素用轴向观测方式。 | | | | | | |

**3 .酸度影响实验**

试料为液体溶液，不需要分解试料，不用高氯酸、硫酸稀释样品，所以不用考察高氯酸、硫酸的酸度影响，试验考察了盐酸、硝酸酸度对被测元素谱线强度的影响。酸度影响结果见表4。

表4 酸度对测定结果的影响**(μg/mL)**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素及加入量  测得量 | Co  （1.00） | Cr  （1.00） | Cu  （10.00） | Fe  （10.00） | Ga  （2.00） | In  （10.00） |
| 1%HCL | 1.00 | 0.99 | 10.13 | 9.87 | 2.00 | 9.94 |
| 3%HCL | 1.02 | 0.97 | 10.12 | 10.01 | 1.98 | 10.01 |
| 5%HCL | 1.00 | 0.97 | 9.92 | 9.86 | 1.98 | 9.93 |
| 7%HCL | 1.05 | 1.00 | 10.18 | 10.48 | 1.97 | 9.93 |
| 10%HCL | 1.03 | 0.98 | 10.19 | 10.51 | 1.95 | 9.81 |
| 15%HCL | 1.01 | 0.96 | 10.13 | 10.12 | 1.92 | 9.74 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素及加  入量  测得量 | Ni  （2.00） | Pb  （1.00） | Tl  （1.00） | Cd  （10.00） | AL  （1.00） | Sn  （0.20） |
| 1%HCL | 1.99 | 1.04 | 1.08 | 9.75 | 1.01 | 0.20 |
| 3%HCL | 2.01 | 1.02 | 1.06 | 9.76 | 1.09 | 0.19 |
| 5%HCL | 2.01 | 1.01 | 1.05 | 9.76 | 1.08 | 0.19 |
| 7%HCL | 2.02 | 1.06 | 1.06 | 9.84 | 1.04 | 0.19 |
| 10%HCL | 2.00 | 1.04 | 1.04 | 9.63 | 1.02 | 0.18 |
| 15%HCL | 2.04 | 1.03 | 1.03 | 9.60 | 1.00 | 0.18 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素及加入量  测得量 | Co  （1.00） | Cr  （1.00） | Cu  （10.00） | Fe  （10.00） | Ga  （2.00） | In  （10.00） |
| 1%HN03 | 1.00 | 0.96 | 10.13 | 9.87 | 2.00 | 9.84 |
| 3%HN03 | 1.02 | 0.97 | 10.12 | 10.01 | 1.98 | 10.01 |
| 5%HN03 | 1.00 | 0.96 | 9.92 | 9.86 | 1.98 | 9.93 |
| 7%HN03 | 1.05 | 1.00 | 10.18 | 10.48 | 1.97 | 9.93 |
| 10%HN03 | 0.99 | 0.98 | 10.19 | 9.95 | 1.97 | 9.93 |
| 15%HN03 | 0.90 | 0.93 | 9.10 | 10.12 | 1.92 | 9.50 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素及加入量  测得量 | Ni  （2.00） | Pb  （1.00） | Tl  （1.00） | Cd  （10.00） | AL  （1.00） | Sn  （0.20） |
| 1%HN03 | 1.99 | 1.04 | 1.08 | 9.85 | 1.01 | 0.20 |
| 3%HN03 | 2.01 | 1.02 | 1.06 | 9.86 | 1.09 | 0.20 |
| 5%HN03 | 2.01 | 1.01 | 1.05 | 9.86 | 1.08 | 0.20 |
| 7%HN03 | 2.02 | 1.06 | 1.06 | 9.84 | 1.04 | 0.20 |
| 10%HN03 | 2.00 | 0.99 | 1.03 | 9.63 | 1.02 | 0.19 |
| 15%HN03 | 2.04 | 0.92 | 0.95 | 9.30 | 1.00 | 0.18 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素及加入量  测得量 | Mn  （50.0） | Mg  （100.0） | 待测元素及加入量  测得量 | Mn  （200） | Mg  （400.0） |
| 1%HN03 | 49.09 | 101.01 | 1%HCL | 200.18 | 401.01 |
| 3%HN03 | 50.19 | 102.00 | 3%HCL | 202.22 | 402.53 |
| 5%HN03 | 50.10 | 102.6 | 5%HCL | 201.20 | 402.05 |
| 7%HN03 | 50.13 | 100.5 | 7%HCL | 199.10 | 399.62 |
| 10%HN03 | 49.85 | 99.74 | 10%HCL | 200.13 | 398.50 |
| 15%HN03 | 49.00 | 99.03 | 15%HCL | 198.85 | 397.74 |

实验表明，盐酸、硝酸体积分数为1.0%、3.0%、5.0%、7%、10%对各元素的测定基本无影响，15%会使个别元素的测定结果稍微偏低，因为标准溶液的配制多数用硝酸溶解配制的，从标准溶液介质的一致性和从节约试剂成本和减少对仪器的伤害的角度出发，本试验选择体积分数3%的硝酸做为测定介质。

**4.方法检出限**

测定11次试剂空白溶液，计算标准偏差，以3倍的标准偏差为检出限，计算得出待测元素的检出限，能满足方法中的最低浓度要求。待测元素的检出限见表5。

表5 待测元素的检出限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | Co | Cr | Cu | Fe | Ga | In |
| 检出限（μg/mL） | 0.00516 | 0.00641 | 0.01201 | 0.00181 | 0.00151 | 0.01261 |
| 待测元素 | Ni | Pb | Tl | Cd | AL | Sn |
| 检出限（μg/mL） | 0.00388 | 0.00311 | 0.00386 | 0.00386 | 0.00388 | 0.00990 |
| 待测元素 | Mn | Mg |  |  |  |  |
| 检出限（μg/mL） | 0.00492 | 0.00555 |  |  |  |  |

**5.共存元素干扰实验**

锌浸出液中主要存在元素有Zn 、Mn、Mg等元素。经过络合滴定法和ICP分析法检测锌浸出液中主要元素Zn 、Mn、Mg含量详见表6。

表6 主要元素分析结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | Zn（g/L） | Mn（g/L） | Mg（g/L） |
| 1#样品 | 142.96 | 5.16 | 15.15 |
| 2#样品 | 143.82 | 5.10 | 15.79 |
| 3#样品 | 142.96 | 5.20 | 15.60 |
| 4#样品 | 143.39 | 6.48 | 16.58 |
| 5#样品 | 143.12 | 7.49 | 16.31 |

锌浸出液中的主要干扰元素有Zn 、Mn、Mg等元素。根据锌浸出液中各元素的干扰上限，按本方法，移取样量10.00  mL，计算出锌浸出溶液中各元素的干扰量见表7。

表7 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 拟定干扰上限/ mg/mL | 10mL样品中最大干扰量/（mg） |
| Zn | 150 | 1500 |
| Mn | 8 | 80 |
| Mg | 17 | 170 |

5.1单元素干扰试验

根据样品中Zn、Mn、Mg的最大含量，按取10mL样品计算，分别加入如表8的待测元素标准溶液于100mL容量瓶中，分别加入最大量的共存元素，加入 3 mL硝酸（5.2)，用水稀释至刻度，混匀。按试验方法及选定的仪器工作条件测定其浓度值，单元素干扰测定结果见表8

表8 单元素干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素及加入量/ mg | 待测元素 | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） |
| Zn1500mg | Co | 1.00 | 0.84 | 2.50 | 2.12 |
| Cr | 1.00 | 0.82 | 2.50 | 2.08 |
| Cu | 10.00 | 8.38 | 25.00 | 21.27 |
| Fe | 10.00 | 8.20 | 25.00 | 20.93 |
| Ga | 2.00 | 2.04 | 5.00 | 5.14 |
| In | 10.00 | 10.45 | 25.00 | 26.80 |
| Ni | 2.00 | 2.04 | 5.00 | 5.08 |
| Pb | 1.00 | 0.84 | 2.50 | 2.09 |
| Tl | 1.00 | 1.06 | 2.50 | 2.60 |
| Cd | 10.00 | 8.51 | 25.00 | 21.44 |
| AL | 1.00 | 1.05 | 2.50 | 2.52 |
| Sn | 0.20 | 0.16 | 0.50 | 0.42 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素及加入量/ mg | 待测元素 | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） |
| Mn80mg | Co | 1.00 | 0.96 | 2.50 | 2.41 |
| Cr | 1.00 | 0.98 | 2.50 | 2.36 |
| Cu | 10.00 | 9.46 | 25.00 | 24.22 |
| Fe | 10.00 | 11.39 | 25.00 | 25.49 |
| Ga | 2.00 | 2.09 | 5.00 | 5.26 |
| In | 10.00 | 10.05 | 25.00 | 25.71 |
| Ni | 2.00 | 2.08 | 5.00 | 5.19 |
| Pb | 1.00 | 1.05 | 2.50 | 2.48 |
| Tl | 1.00 | 1.10 | 2.50 | 2.62 |
| Cd | 10.00 | 9.53 | 25.00 | 24.39 |
| AL | 1.00 | 1.02 | 2.50 | 2.48 |
| Sn | 0.20 | 0.19 | 0.50 | 0.48 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素及加入量/ mg | 待测元素 | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） |
| Mg170mg | Co | 1.00 | 0.87 | 2.50 | 2.12 |
| Cr | 1.00 | 0.88 | 2.50 | 2.14 |
| Cu | 10.00 | 8.74 | 25.00 | 21.50 |
| Fe | 10.00 | 8.70 | 25.00 | 21.64 |
| Ga | 2.00 | 2.31 | 5.00 | 5.58 |
| In | 10.00 | 11.73 | 25.00 | 28.54 |
| Ni | 2.00 | 2.19 | 5.00 | 5.38 |
| Pb | 1.00 | 0.87 | 2.50 | 2.16 |
| Tl | 1.00 | 1.05 | 2.50 | 2.66 |
| Cd | 10.00 | 8.87 | 25.00 | 20.95 |
| AL | 1.00 | 1.14 | 2.50 | 2.77 |
| Sn | 0.20 | 0.18 | 0.50 | 0.45 |

实验结果表明：从表8可以看出，各共存元素对有些待测元素的测定有明显的干扰。

5.2混合元素干扰试验

根据样品中Zn、Mn、Mg的最大含量，按取10mL样品，加入如表9的待测元素标准溶液于100mL容量瓶中，加入共存元素Zn、Mn、Mg的最大含量，加入 3 mL硝酸（5.2)，用水稀释至刻度，混匀。按试验方法及选定的仪器工作条件测定其浓度值，测定结果见表9。

表9 混合元素干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素加入量/ mg | 待测元素 | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） |
| Zn1500  Mn80mg、  Mg170mg | Co | 1.00 | 0.69 | 2.50 | 1.79 |
| Cr | 1.00 | 0.69 | 2.50 | 1.78 |
| Cu | 10.00 | 7.06 | 25.00 | 18.18 |
| Fe | 10.00 | 8.48 | 25.00 | 19.01 |
| Ga | 2.00 | 2.07 | 5.00 | 5.33 |
| In | 10.00 | 11.27 | 25.00 | 28.06 |
| Ni | 2.00 | 2.17 | 5.00 | 5.25 |
| Pb | 1.00 | 0.72 | 2.50 | 1.79 |
| Tl | 1.00 | 1.06 | 2.50 | 2.57 |
| Cd | 10.00 | 6.90 | 25.00 | 18.89 |
| AL | 1.00 | 1.05 | 2.50 | 2.58 |
| Sn | 0.20 | 0.13 | 0.50 | 0.34 |

由表8和表9可知，各共存元素对待测元素的测定有明显的干扰，要测定待测元素，需要对标准曲线匹配基体，匹配的10 mL锌基体含Zn1420mg，含Mn75mg、含Mg163mg。匹配基体后待测元素的准确性见表10。

表10 基体匹配后待测元素的准确性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 锌基体的量/mL | 待测元素 | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） | 待测元素加入量（μg/mL） | 待测元素测得量（μg/mL） |
| 锌基体10mL | Co | 1.00 | 1.03 | 2.50 | 2.52 |
| Cr | 1.00 | 1.01 | 2.50 | 2.55 |
| Cu | 10.00 | 10.15 | 25.00 | 25.38 |
| Fe | 10.00 | 10.01 | 25.00 | 25.01 |
| Ga | 2.00 | 2.02 | 5.00 | 5.05 |
| In | 10.00 | 9.93 | 25.00 | 25.13 |
| Ni | 2.00 | 2.02 | 5.00 | 5.08 |
| Pb | 1.00 | 1.05 | 2.50 | 2.58 |
| Tl | 1.00 | 0.96 | 2.50 | 2.51 |
| Cd | 10.00 | 9.90 | 25.00 | 24.87 |
| AL | 1.00 | 1.05 | 2.50 | 2.53 |
| Sn | 0.20 | 0.22 | 0.50 | 0.55 |

通过基体匹配后，待测元素的准确性在90%～110%，说明基体匹配后，可以准确测定待测元素。5.3 硫酸锌基体对低含量的In的干扰实验

预审时，有验证单位反映低含量的铟受硫酸锌基体干扰测不准，所以增加了硫酸锌基体对低含量的In的干扰实验。加入 3 mL硝酸（5.2)，加入10.00 mL锌基体溶液（5.15），加入一定量的铟标含量， 用水稀释至100mL，混匀。

表11 硫酸锌基体对低含量的In的干扰实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | In(μg/ml) | 实测值In(μg/ml) |
| 加入10mL锌基体 | 0.2 | 0.17 |
| 0.5 | 0.45 |
| 1 | 0.92 |
| 2 | 2.00 |
| 3 | 2.95 |
| 4 | 3.98 |
| 5 | 4.94 |
| 8 | 7.92 |
| 10 | 9.90 |

从表11的实验数据看出，硫酸锌基体对低含量的铟的测定没有干扰，可以用基体匹配法测定湿法炼锌浸出液中低含量的铟。

**6 .工作曲线的配制**

6.1低含量铁、铜、镉、铟、镍、镓、钴、铅、铊、铝、锡、铬标准曲线：移取分别移取0.0 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL混合标准溶液（5.18）于一组100 mL容量瓶中，分别加入3 mL硝酸（5.2)，加入10.00 mL锌基体溶液（5.27），用水稀释至刻度，混匀，此标准溶液用于测定低含量的铁、铜、镉、铟、镍、镓、钴、铅、铊、铝、锡、铬。

表12 低含量镍、钴、铅、铊、铝、铁、铜、镉、铟标准曲线

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | 标准点浓度/μg/mL | | | | | 相关系数 |
| Fe | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999986 |
| Cu | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999961 |
| Cd | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999961 |
| In | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999842 |
| Ni | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999991 |
| Ga | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999956 |
| Co | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999986 |
| Pb | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999897 |
| Tl | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999257 |
| Al | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999988 |
| Sn | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999988 |
| Cr | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.999388 |

6.2分别移取0 mL、0.50mL、1.00mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL混合标准溶液（5.13）和分别移取0 mL、0.50mL、1.00mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL混合标准溶液（5.14）于一组 100 mL容量瓶中，分别加入 3 mL硝酸（5.2)，加入10.00 mL锌基体溶液（5.15）， 用水稀释至刻度，混匀。此系列标准溶液中待测元素浓度及工作曲线见表9。

表13高含量镍、钴、铅、铊、铝、铁、铜、镉、铟工作曲线

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 |  | 标准点浓度/μg/mL | | | | | | 相关系数 |
| Fe | 0.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 25.00 | 50.00 | 100.00 | 0.999986 |
| Cu | 0.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 25.00 | 50.00 | 100.00 | 0.999961 |
| Cd | 0.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 25.00 | 50.00 | 100.00 | 0.999961 |
| In | 0.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 25.00 | 50.00 | 100.00 | 0.999842 |
| Ni | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 0.999991 |
| Ga | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 0.999986 |
| Co | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 0.999897 |
| Pb | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 0.999957 |
| Tl | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 0.999988 |
| Al | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 0.999976 |
| Cr | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 0.999960 |
| Sn | 0.00 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 0.999777 |

8.5.3 用锰镁混合标准溶液1（5.23），锰镁混合标准溶液2（5.24），锰镁混合标准溶液3（5.25）锰镁混合标准溶液4（5.26）测定锰镁标准曲线。

表14 锰镁标准曲线

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | 标准点浓度/μg/mL | | | | | 相关系数 |
| Mn | 0 | 50 | 100 | 200 | 300 | 0.99969 |
| Mg | 0 | 100 | 200 | 400 | 600 | 0.99918 |

由表12、表13、表14可见，待测元素工作曲线的相关系数大于0.999，能够满足分析的要求，下面的精密度和回收率试验采用基体匹配法分析。

**7.重复性及再现性**

为了确定《湿法炼锌浸出液化学分析方法 第2部分：杂质元素的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》 测定方法的重复性和再现性，19个实验室对5个水平的湿法炼锌浸出液样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。实验室代码见表11，每个实验室对每个水平的杂质含量独立测定7次或11次。测量的原始数据见附录A。

表15 实验室代码

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 代码 | 实验室名称 | 代码 | 实验室名称 | 代码 | 实验室名称 |
| 1 | 云南云铜锌业股份有限公司 | 2 | 云南驰宏锌锗股份有限公司 | 3 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 5 | 呼伦贝尔驰宏矿业有限公司 | 6 | 紫金矿业集团股份有限公司 |
| 7 | 长沙矿冶研究院检测技术有限责任公司 | 8 | 广东省科学院工业分析检测中心 | 9 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 10 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 11 | 紫金铜业有限公司 | 12 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 13 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 14 | 湖南有色金属研究院有限责任公司 | 15 | 株洲冶炼集团股份有限公司 |
| 16 | 葫芦岛锌业股份有限公司 | 17 | 广西壮族自治区分析测试研究中心 | 18 | 广南南丹南方金属有限公司 |
| 19 | 江西铜业铅锌金属有限公司 |  |  |  |  |

原始测定数据进行柯克伦检验及格拉布斯检验，剔除离群值后，进行精密度数据计算，从而确定重复性限和再现性限。本标准方法中各元素的重复性限和再现性限，分别为表12。

表16 重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 水平 | 结果可接受的实验室个数 | 可接受的数据个数 | 离群数据实验室代码 | 平均值  /mg/L | 重复性标准差  S*r* | 再现性标准差  S*R* | 重复性限  *r*/mg/L | 再现性限  *R*/mg/L |
| Co | 1 | 17 | 161 | 8、17 | 0.281 | 0.023 | 0.038 | 0.066 | 0.108 |
| 2 | 18 | 173 | 9 | 0.875 | 0.030 | 0.062 | 0.085 | 0.178 |
| 3 | 18 | 172 | 4 | 3.03 | 0.037 | 0.079 | 0.105 | 0.225 |
| 4 | 17 | 162 | 5、18 | 11.71 | 0.120 | 0.289 | 0.343 | 0.827 |
| 5 | 18 | 173 | 12 | 54.65 | 0.783 | 1.690 | 2.239 | 4.833 |
| Cr | 1 | 18 | 173 | 6 | 4.67 | 0.087 | 0.175 | 0.249 | 0.501 |
| 2 | 18 | 172 | 6 | 8.44 | 0.137 | 0.262 | 0.392 | 0.750 |
| 3 | 18 | 169 | 14 | 14.08 | 0.233 | 0.462 | 0.666 | 1.321 |
| 4 | 18 | 172 | 6 | 24.33 | 0.287 | 0.673 | 0.821 | 1.924 |
| 5 | 18 | 174 | 10 | 43.38 | 0.715 | 1.498 | 2.045 | 4.285 |
| Cu | 1 | 17 | 162 | 12、17 | 0.506 | 0.006 | 0.013 | 0.017 | 0.038 |
| 2 | 17 | 163 | 12、13 | 4.94 | 0.062 | 0.137 | 0.177 | 0.392 |
| 3 | 18 | 174 | 7 | 47.78 | 0.665 | 1.464 | 1.901 | 4.187 |
| 4 | 18 | 172 | 6 | 430.96 | 7.545 | 15.960 | 21.579 | 45.646 |
| 5 | 18 | 174 | 12 | 4166.4 | 73.622 | 149.227 | 210.560 | 426.790 |
| Fe | 1 | 18 | 173 | 17 | 7.64 | 0.423 | 0.792 | 1.209 | 2.265 |
| 2 | 18 | 174 | 12 | 31.69 | 0.510 | 1.097 | 1.459 | 3.138 |
| 3 | 17 | 162 | 12、16 | 142.96 | 1.995 | 4.435 | 5.705 | 12.685 |
| 4 | 18 | 173 | 16 | 823.25 | 13.549 | 27.672 | 38.749 | 79.143 |
| 5 | 18 | 174 | 3 | 4036.5 | 57.143 | 112.689 | 163.430 | 322.290 |
| Ga | 1 | 18 | 174 | 17 | 5.04 | 0.005 | 0.173 | 0.015 | 0.496 |
| 2 | 18 | 172 | 17 | 9.57 | 0.171 | 0.322 | 0.490 | 0.920 |
| 3 | 18 | 174 | 17 | 19.52 | 0.295 | 0.574 | 0.844 | 1.641 |
| 4 | 17 | 163 | 7、17 | 41.07 | 0.584 | 1.378 | 1.670 | 3.941 |
| 5 | 17 | 162 | 6、17 | 85.43 | 1.499 | 2.797 | 4.288 | 7.999 |
| In | 1 | 17 | 162 | 5 | 0.552 | 0.011 | 0.017 | 0.031 | 0.047 |
| 2 | 18 | 172 | 6、10 | 4.25 | 0.299 | 0.596 | 0.854 | 1.703 |
| 3 | 18 | 174 | 2 | 28.58 | 0.401 | 0.815 | 1.146 | 2.330 |
| 4 | 17 | 162 | 2、12 | 156.2 | 2.097 | 4.742 | 5.997 | 13.561 |
| 5 | 18 | 173 | 7 | 880.8 | 11.935 | 24.955 | 34.134 | 71.372 |
| Ni | 1 | 18 | 173 | 15 | 0.256 | 0.017 | 0.027 | 0.047 | 0.077 |
| 2 | 18 | 172 | 6 | 1.51 | 0.030 | 0.064 | 0.085 | 0.183 |
| 3 | 17 | 162 | 6、17 | 6.62 | 0.129 | 0.217 | 0.369 | 0.620 |
| 4 | 17 | 163 | 6、18 | 17.92 | 0.252 | 0.500 | 0.722 | 1.429 |
| 5 | 18 | 173 | 17 | 102.9 | 1.501 | 3.478 | 4.293 | 9.946 |
| Pb | 1 | 16 | 148 | 5、12 | 1.20 | 0.006 | 0.049 | 0.016 | 0.140 |
| 2 | 18 | 172 | 12 | 2.21 | 0.168 | 0.349 | 0.482 | 0.997 |
| 3 | 17 | 161 | 12、18 | 5.05 | 0.074 | 0.155 | 0.211 | 0.443 |
| 4 | 16 | 150 | 12、14 | 8.98 | 0.156 | 0.308 | 0.445 | 0.880 |
| 5 | 18 | 172 | 6 | 28.10 | 0.514 | 0.935 | 1.471 | 2.673 |
| Tl | 1 | 17 | 163 | 6、12 | 1.56 | 0.034 | 0.065 | 0.097 | 0.185 |
| 2 | 18 | 171 | 7 | 2.89 | 0.042 | 0.082 | 0.119 | 0.235 |
| 3 | 18 | 174 | 2 | 6.26 | 0.115 | 0.224 | 0.330 | 0.641 |
| 4 | 17 | 161 | 6、17 | 17.23 | 0.252 | 0.464 | 0.721 | 1.328 |
| 5 | 17 | 160 | 6、10 | 53.28 | 0.894 | 1.882 | 2.558 | 5.383 |
| Cd | 1 | 18 | 172 | 13 | 0.263 | 0.015 | 0.018 | 0.044 | 0.052 |
| 2 | 18 | 171 | 7 | 3.22 | 0.065 | 0.117 | 0.187 | 0.334 |
| 3 | 18 | 173 | 18 | 44.32 | 0.646 | 1.507 | 1.847 | 4.309 |
| 4 | 18 | 173 | 12 | 569.6 | 8.361 | 17.279 | 23.912 | 49.419 |
| 5 | 18 | 172 | 12 | 7593 | 89.472 | 186.444 | 255.890 | 533.230 |
| Al | 1 | 18 | 171 | 5 | 0.740 | 0.150 | 0.033 | 0.429 | 0.095 |
| 2 | 18 | 173 | 5 | 1.67 | 0.035 | 0.064 | 0.099 | 0.183 |
| 3 | 17 | 163 | 5、15 | 4.72 | 0.419 | 0.851 | 1.199 | 2.433 |
| 4 | 18 | 172 | 5 | 13.53 | 0.289 | 0.637 | 0.827 | 1.821 |
| 5 | 18 | 171 | 5 | 44.25 | 0.491 | 1.075 | 1.404 | 3.074 |
| Sn | 1 | 18 | 172 | 11 | 0.288 | 0.017 | 0.018 | 0.049 | 0.052 |
| 2 | 18 | 172 | 6 | 0.681 | 0.031 | 0.041 | 0.090 | 0.117 |
| 3 | 17 | 174 | 7、12 | 1.65 | 0.039 | 0.077 | 0.111 | 0.220 |
| 4 | 18 | 170 | 6 | 3.30 | 0.065 | 0.143 | 0.186 | 0.408 |
| 5 | 17 | 160 | 12、18 | 9.05 | 0.418 | 0.896 | 1.196 | 2.563 |
| Mn | 1 | 10 | 93 | 17 | 4.25 | 0.0811 | 0.137 | 0.232 | 0.392 |
| 2 | 10 | 93 | 5 | 7.45 | 0.125 | 0.228 | 0.358 | 0.652 |
| 3 | 10 | 92 | 16 | 10.53 | 0.171 | 0.339 | 0.489 | 0.969 |
| 4 | 10 | 92 | 17 | 13.66 | 0.204 | 0.425 | 0.583 | 1.215 |
| Mg | 1 | 8 | 80 | 5、15 | 16.69 | 0.296 | 0.532 | 0.846 | 1.522 |
| 2 | 9 | 86 | 6 | 18.55 | 0.344 | 0.706 | 0.983 | 2.02 |
| 3 | 10 | 87 | 2 | 20.89 | 0.391 | 0.801 | 1.12 | 2.29 |

。**四、标准中涉及的专利情况**

本文件起草过程中没有检索到专利和知识产权问题，如果涉及到专利和知识产权时请使用单位与专利和知识产权方协商，根据GB/T 1.1，标准发布机构不承担识别这些专利的责任。

**五、标准预期达到的社会效益等情况**

**1.可行性简述**

电感耦合等离子体原子发射光谱法具有检出限低，灵敏度高，线性范围宽，精密度好，可多元素同时测定，已广泛应用于铅锌行业的实验室固体样品检测，因此建立用电感耦合等离子体原子发射光谱法分析湿法炼锌浸出液中杂质元素的方法在技术上是可行的。经过多家单位的验证，该方法各元素的分析精密度好，样品加标回收率为90%~110%。本方法具有灵敏度高、结果准确、操作简便等特点，具有可操作性并易于推广应用。

# 2 标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

本标准是《湿法炼锌浸出液化学分析方法》的第2部分，采用ICP-AES测定湿法炼锌浸出液中的杂质元素，能够满足湿法炼锌过程中性浸出、净化各工段、电解、综合回收等各个湿法炼锌重要环节的分析要求。该方法分析范围宽，回收率好，已实际应用于云铜锌业电解溶液质量控制，同步推广至金鼎锌业应用。效益方面主要有：其一，年节约固定成本 30余万；其二，避免了甲苯、四氯化碳、汞、亚硝基红盐、酒石酸钾钠、磺基水杨酸等危险化学品的使用，其中甲苯、四氯化碳年度使用量分别减少100多升，汞年度使用量减少6000克：其三，年度高浓度化验废水排放減少25%。

# **六、** 采用国际标准和国外先进标准的情况

本标准的征求意见稿是在收集了大量的数据基础上进行修改形成的，可以囊括国内锌冶炼企业，符合我国湿法锌冶炼现状。

通过文献检索，网上查询，国内没有专用的湿法炼锌浸出液标准，国家标准方面，没有湿法炼锌浸出液的相关检测标准。因此本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

**七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套的情况**

本文件所引用的标准全部是现行有效的标准，是本文件的一部分，引用这些标准后，使本文件的要求与现行的相关法律、法规、规章及相关标准的关系不矛盾、不冲突，其相互关系非常协调。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

   无。

**九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

编制组

2023年9月